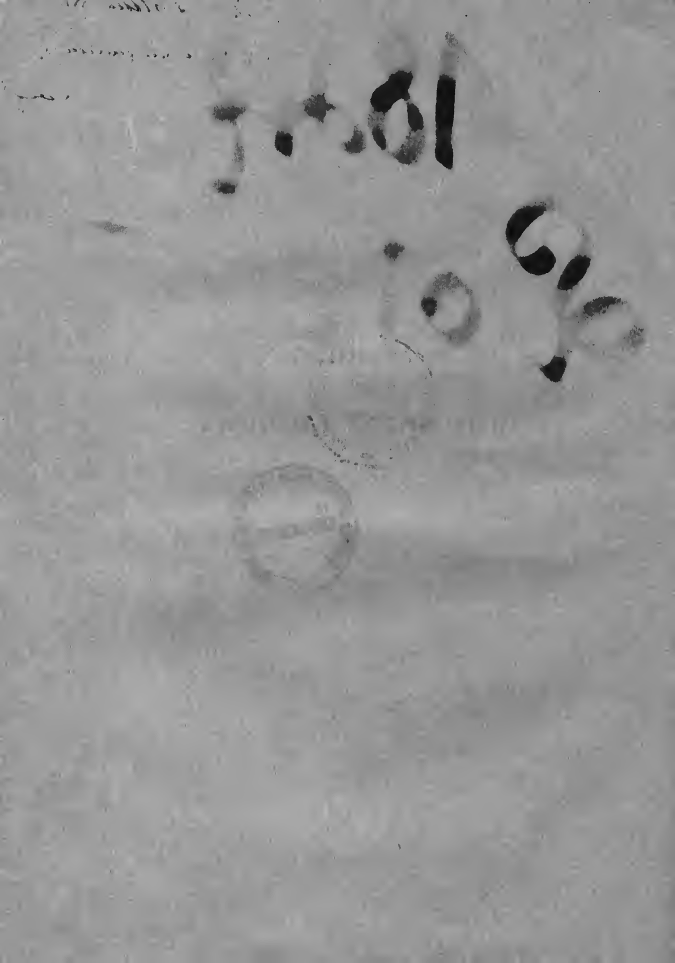
3

1847

Loir

1847

Loir



à la Société d'émulation pour les sciences pharmaceutiques

A. [illegible]

DE LA CHALEUR

COMME AGENT CHIMIQUE.





ÉCOLE SPÉCIALE DE PHARMACIE DE PARIS.

UNIVERSITÉ
DE FRANCE.

ACADÉMIE
DE PARIS.

CONCOURS POUR L'AGRÉGATION.

DE LA CHALEUR COMME AGENT CHIMIQUE.

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SPÉCIALE DE PHARMACIE DE PARIS,

le 20 février 1847,

PAR JOSEPH-JEAN-ADRIEN LOIR,
DE PARIS,
Pharmacien, Licencié ès sciences physiques, Licencié ès sciences mathématiques,
Ancien élève de l'École normale et interne des Hôpitaux civils de Paris, Membre de la Société d'émulation pour les sciences pharmaceutiques.



PARIS.

IMPRIMERIE DE FAIN ET THUNOT,
RUE RACINE, 28, PRÈS DE L'ODÉON.

1847

JUGES DU CONCOURS :

Président : M. ORFILA, Membre du Conseil royal de l'Instruction publique.

MM.

BUSSY, Directeur de l'École de pharmacie.
BALARD, Professeur à la Faculté des Sciences.
CAVENTOU, Professeur à l'École de pharmacie.
GAULTIER DE CLAUBRY, Professeur à l'École de pharmacie.
SOUBEIRAN, Professeur à l'École de pharmacie.
BOUDET, Agrégé à l'École de pharmacie.

COMPÉTITEURS.

MM. GRASSI.
LHERMITE.
ROBIQUET.

A MA BONNE MÈRE.

A MON FRÈRE AINÉ J. N. LOIR,

DOCTEUR EN MÉDECINE DE LA FACULTÉ DE PARIS.

DE LA CHALEUR

COMME AGENT CHIMIQUE.



1. L'observation la moins attentive nous apprend que la plupart des corps éprouvent, quand ils sont soumis à l'action de la chaleur, des changements d'état ou des transformations moléculaires dont l'étude occupe à la fois les physiciens et les chimistes. Les premiers portent leur attention sur les méthodes expérimentales et les lois générales de ces phénomènes; les seconds, acceptant les résultats de ces travaux, en font l'application à l'étude particulière de chacun des corps soumis à leur investigation.

2. Dans l'examen complexe que nous allons faire de l'étude *de la chaleur comme agent chimique*, nous devons nous préoccuper surtout d'établir un ordre régulier dans les questions que nous traiterons, et commencer par le cas le plus simple et le plus général: c'est celui dans lequel la chaleur, sans occasionner des combinaisons ou des décompositions, agira seulement comme moyen de modifier l'état moléculaire des corps.

§ 1er. *Rôle de la chaleur dans les changements moléculaires que les corps peuvent éprouver.*

3. Toutes les fois qu'on élève la température d'un corps, son volume augmente ; cette loi, l'une des plus générales de la nature,

et qui ne subit d'exceptions que dans certains cas particuliers où le corps est voisin du point où son état se transforme, mérite surtout d'être remarquée en ce qu'elle commence à nous faire reconnaître une propriété essentielle de la chaleur, celle d'augmenter la distance des molécules constituantes d'un corps. D'ailleurs l'observation nous montre que cette loi, si constante dans sa généralité, varie pour chaque corps d'une manière différente, soit dans son intensité, soit dans sa proportion. Ainsi, nous savons que les corps solides se dilatent moins que les liquides, les liquides moins que les gaz, et nous remarquons en même temps que si on prend pour chacun d'eux, comme coefficient de dilatation, l'augmentation que des volumes égaux éprouvent de 0° à 1°, ils ne se dilatent pas d'une quantité égale pour des augmentations successives de 1° dans leur température.

4. Il résulte de là que les fonctions de la température qui exprimeraient les dilatabilités des corps seraient particulières à chacun d'eux, et pourraient se représenter par les ordonnées de courbes, généralement différentes les unes des autres.

5. Au milieu de cette diversité d'actions présentées par les différents corps, plusieurs physiciens avaient cru cependant reconnaître une loi générale; ils admettaient que les gaz éprouvaient une dilatation absolument égale, quelles que fussent d'ailleurs leur température et leur pression. Cette loi, énoncée pour la première fois par M. Gay-Lussac, vérifiée par Dulong et Petit, confirmée par les expériences de M. Pouillet, avait pris, sur la foi de ces autorités imposantes, les caractères d'une loi de la nature; mais le progrès récent des méthodes expérimentales a infirmé cette généralisation prématurée, en montrant que chaque gaz conservait dans sa dilatation son individualité d'action.

6. Si l'on augmente la température d'un corps primitivement solide, on remarque généralement qu'après s'être dilaté, son état moléculaire se transforme, il passe à la liquidité; continuée plus longtemps, l'action de la chaleur lui communique les propriétés des gaz et le transforme en vapeurs. Ces changements d'état, observés d'abord sur quelques corps particuliers, ont été

reconnus ensuite comme constituant une propriété générale de la matière.

Sous l'influence d'un abaissement de température suffisamment intense, les corps liquides acquièrent la solidité, et les gaz soumis à la fois à un refroidissement et à une augmentation de pression, peuvent successivement passer à l'état liquide, puis à l'état solide. D'un autre côté, les moyens d'augmenter la température étant devenus plus puissants, on a vu les solides les plus réfractaires se liquéfier, et même se gazéifier.

7. Nous citerons, comme exemples remarquables de ces changements d'état, la liquéfaction des acides sulfureux, sulfhydrique; la solidification de l'acide carbonique; la fusion de la chaux, de l'alumine et de la silice, et même la volatilisation de ces substances. Encore bien que l'on connaisse comme exceptions à ces lois générales, les gaz simples qui ne se liquéfient jamais, l'alcool, l'éther, qui ne passent pas à l'état solide, le carbone que l'on n'a jamais pu fondre, il est toujours permis de penser que ces exceptions tiennent uniquement à la limitation des moyens dont nous pouvons disposer.

Cette loi générale étant posée, nous devons remarquer que la différence présentée par chaque corps en particulier se résume dans l'inégalité des températures où ces changements d'état se manifestent; et que le point de solidification comme le point de vaporisation s'effectuent, le premier à une température toujours constante, le second à une température variable suivant les changements de pression que le corps supporte.

8. Dans ces derniers temps, les physiciens, et en particulier M. Boutigny, ont étudié avec le plus grand soin une classe spéciale de phénomènes, dont la cause nous reste inconnue, et qui consistent dans ce fait que plusieurs substances, projetées sur des plaques métalliques rougies, s'y disposent à l'état de globules aplatis, non adhérents à la substance du vase, doués de mouvements vibratoires, périodiques et réguliers, élevés à une température inférieure à leur point d'ébullition, et ne produisant que de très-petites quantités de vapeurs, sans qu'il y ait du reste

aucune apparence d'ébullition dans leur masse. Ces phénomènes, il est vrai, appartiennent tout à fait à la physique, mais ils n'en constituent pas moins une propriété remarquable dans l'histoire chimique des corps susceptibles d'éprouver cette singulière modification.

9. Une circonstance qu'il ne faut pas oublier, quoiqu'elle soit plus spécialement du domaine de la physique, c'est l'absorption de chaleur qui accompagne l'augmentation de température des corps, et le dégagement de calorique qui se produit quand on les refroidit. Ainsi la glace en se fondant absorbe, sans varier de température, autant de chaleur qu'il en faut pour élever de 0° à 79° une égale quantité d'eau. Cette chaleur devenue latente, ne manifestant sa présence par aucun effet thermométrique, est uniquement employée à maintenir le corps à l'état liquide.

Une pareille observation montre que, non-seulement il y a absorption de chaleur latente dans la fusion de tous les corps, mais aussi dans leur volatilisation, et que la dilatation elle-même ne peut s'effectuer qu'à la condition d'une certaine absorption de chaleur qui devient également latente. Réciproquement, lorsque le corps subit des changements inverses, c'est-à-dire lorsque la température diminue et qu'il repasse successivement de l'état de gaz à l'état solide, il abandonne toute la chaleur latente qu'il avait absorbée; et il donne ainsi, pour le dire en passant, un moyen de transporter au loin la chaleur qu'il contenait.

10. Les physiciens ont remarqué, depuis longtemps, que pour échauffer les corps pris sous l'unité de poids d'un degré de température, il fallait employer des quantités de chaleur généralement différentes, et que l'on a nommées chaleurs spécifiques. Ils ont déterminé la valeur de ces quantités, pour chacun d'eux, par des méthodes très-précises, qui occupent une grande place dans l'histoire de la science. Les chimistes, et à leur tête l'illustre Dulong, remarquèrent ensuite que si, au lieu de chercher la chaleur spécifique de poids égaux de matière, on déterminait les quantités de chaleur nécessaires pour élever d'un même nombre de degrés les poids des atomes de chaque corps, *cette quantité*

était sensiblement la même et comprise entre 38 *et* 40 *calories pour la plupart des corps simples.* Cette loi, comme l'a montré M. Regnault, ne peut être rigoureusement exacte parce que la capacité change avec la température, qu'elle varie inégalement pour les divers corps, et qu'elle est aussi modifiée par l'état d'agrégation.

A cette loi modifiée, il faut ajouter pour les corps composés la suivante : *Dans tous les corps composés de même composition atomique, et de constitution chimique semblable, les chaleurs spécifiques sont en raison inverse des poids atomiques.* Cette loi n'est aussi qu'approximative.

Nous avons dit, précédemment, que la plupart des corps pouvaient passer à l'état de vapeurs, quand ils étaient suffisamment échauffés ; nous remarquerons maintenant qu'il existe toujours un rapport fort simple entre les poids atomiques et le volume de la vapeur obtenue. On remarque, en effet, en comparant les résultats obtenus par les physiciens et les chimistes, que le volume de vapeurs fournies par des poids proportionnels aux équivalents chimiques, est égal à 70 litres, ou à un multiple de ce nombre par 2 ou 4. Encore bien que cette loi ne soit vérifiée qu'avec une approximation assez large, elle se présente sur un si grand nombre de corps tant solides que liquides, appartenant à la chimie organique ou à la chimie minérale, qu'il est presque impossible de ne pas la considérer comme une des plus importantes et des plus simples lois de la chimie. D'autre part, les expériences de M. Despretz sur les chaleurs latentes des vapeurs, celles de M. Gay-Lussac sur le même sujet, montrent que les chaleurs latentes et totales des vapeurs, sont les mêmes pour des volumes égaux. Il est donc permis de dire que c'est la même quantité de chaleur qui se dissimule dans l'acte de la vaporisation d'équivalents chimiques, et qui produit à elle seule, par son accumulation entre les molécules, ce changement d'état remarquable.

11. Nous n'aurions pas insisté si longuement sur les phénomènes des changements d'état des corps, s'ils n'avaient dû nous révéler, en partie, l'action moléculaire que la chaleur leur fait éprouver. Puisqu'elle les dilate constamment, elle augmente né-

cessairement la distance des molécules, et diminue leur attraction réciproque, dans une proportion qu'il nous est impossible de calculer, mais qui est rendue évidente par les faits. Quand l'accumulation de la chaleur dans un corps se fait progressivement, il devient liquide, c'est-à-dire que sa cohésion devient sensiblement nulle; et l'action du calorique étant poussée plus loin, l'état gazeux que prend la matière nous montre que la force attractive des molécules s'est changée en une action répulsive.

L'action de la chaleur sur les corps a donc pour résultat le plus apparent de diminuer d'abord, de détruire ensuite la cohésion; or, si l'on représentait, comme nous l'avons déjà dit, la force attractive des molécules par les ordonnées d'une courbe dont les abscisses seraient les températures, ces ordonnées seraient positives et très-grandes, quand le corps est solide; elles deviendraient presque nulles dans l'état liquide, elles seraient nulles pour l'état gazeux. Mais comme les températures de fusion et de vaporisation varient notablement d'une substance à l'autre, et que les lois de dilatation ne sont les mêmes pour aucune substance, la forme particulière de la courbe serait très-variable pour chacune d'elles, et présenterait même quelquefois des points de rebroussement : cela arriverait, pour l'eau, dans le voisinage de son point de solidification à 4°,1 ; pour le soufre à 225°, moment où il présente l'état pâteux, après avoir été liquide à une température inférieure à 111°. On verra plus loin qu'il était important de bien caractériser l'action moléculaire des corps sur la chaleur, en vue du rôle théorique qu'il nous est permis d'assigner à cet agent dans les actions chimiques.

12. Du reste, ces considérations générales nous rendent compte du rôle de la chaleur comme moyen opératoire en chimie. La distillation est fondée sur la réduction d'un corps en vapeurs et la condensation de ces vapeurs. La liquation repose sur l'inégale fusibilité des corps. La constance de température du point d'ébullition d'une substance liquide nous fait comprendre qu'on puisse s'en servir pour s'assurer de la pureté de ce corps. La chaleur absorbée par la glace qui se fond nous explique ce qui se passe dans les

mélanges réfrigérants. Les lois des chaleurs spécifiques des atomes peuvent aussi nous servir à choisir le nombre qui doit représenter le poids atomique d'un corps.

13. Nous terminerons ici l'étude des transformations physiques que la chaleur fait éprouver aux corps, en nous occupant des phénomènes moléculaires plus remarquables qui ont dû le plus surprendre et exciter la curiosité des savants; ce sont ceux de dimorphisme et de changement d'état moléculaire que présentent certains corps soumis à l'action du calorique.

Quelquefois la chaleur produit une simple modification qui se révèle par un changement de couleur, comme cela arrive pour la litharge et le biiodure de mercure. D'autres fois, si l'on refroidit brusquement une substance fortement chauffée, elle devient dure et cassante, comme le verre et l'acier; ou bien ductile et malléable, comme le bronze; et dans certaines circonstances change complétement ses propriétés physiques, comme cela se présente pour le phosphore.

L'acide arsénieux peut aussi se présenter sous deux états différents dépendant des températures auxquelles on l'a soumis. Ainsi, quand il vient d'être fabriqué, ce corps est incolore, transparent; conservé à l'air, sans changer de composition, sans rien absorber, il perd sa transparence à la surface d'abord, ce changement pénètre ensuite de proche en proche pour arriver jusqu'au centre, alors il est entièrement blanc et opaque. Le sucre d'orge présente les mêmes phénomènes.

L'albumine liquide, dans les circonstances ordinaires, se coagule, c'est-à-dire se change en une substance solide, insoluble, ayant la même composition à une température comprise entre 64 et 75°.

L'amidon chauffé à 200° se transforme en une substance soluble, la dextrine.

Les huiles volatiles donnent, quand on les distille, des corps isomères.

Le cyanogène éprouve une triple condensation quand on chauffe

le cyanure de mercure, et donne une substance solide noire, le paracyanogène.

Les changements d'état que nous offrent toutes ces substances se reproduisent, mais mieux caractérisés, dans d'autres phénomènes. Ainsi, selon que les eaux qui contiennent en dissolution du carbonate de chaux sont chaudes ou froides, la forme des cristaux qui se déposent est différente : le spath d'Islande cristallise en rhomboïdes, l'arragonite en prismes droits à base rhombe.

Le soufre présente dans les mêmes circonstances des phénomènes qui doivent particulièrement éclairer la question qui nous occupe : fondu à 111° il est presque incolore et d'une limpidité parfaite ; à 160° il commence à s'épaissir ; au delà de 250° il redevient fluide, mais possède une couleur foncée ; si on le refroidit subitement quand il est à 111° et à 220°, il devient dans le premier cas solide et cassant, dans le deuxième mou et élastique. Si on le fait cristalliser quand il est à 111°, on obtient des prismes obliques à base rhombe ; ces cristaux abandonnés à eux-mêmes perdent leur transparence, et au bout d'un certain temps ils se trouvent changés en une série de petits octaèdres droits à base rhombe, dont la forme est incompatible avec celle des premiers. De même, si on a obtenu ces octaèdres à la température ordinaire, et qu'on les porte jusqu'à 108° environ, ils se transformeront en un assemblage de prismes qui au bout d'un certain temps reprennent la forme d'octaèdres.

14. Ces modifications, dont la chaleur est évidemment la cause, nous montrent qu'un même corps peut changer sa forme cristalline, éprouver, sans décomposition, des constitutions incompatibles au point de vue cristallographique, présenter en un mot des états dimorphiques ; et si l'on fait attention que les chaleurs spécifiques d'un même corps, dans ces deux états, sont différentes, on sera porté à conclure que le dimorphisme, s'il n'est dû entièrement à la différence des quantités de chaleur latente interposée entre les molécules, doit avoir avec ce phénomène une relation très-intime.

Pour développer et confirmer cette vue théorique, qu'on nous pardonnera de reproduire, nous citerons certains phénomènes observés par M. Henry Rose, sur l'acide arsénieux. A l'état opaque ou à l'état vitreux, cette substance se dissout en quantités inégales dans l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, et toutes les fois que par le refroidissement de la liqueur, les cristaux se déposent, ils présentent la variété d'acide arsénieux opaque; si la dissolution a été faite avec l'acide transparent, on remarque qu'au moment où un cristal se forme, il se produit une légère étincelle, qui nous fait croire que le passage, à l'état opaque, ne se fait qu'au moment de la cristallisation même, et qu'il est accompagné d'un dégagement de chaleur. Cette expérience nous semble de nature à démontrer les vues théoriques que nous venons d'énoncer.

15. Au delà des expériences, les savants ont toujours placé des théories, qui, si elles peuvent les entraîner hors de la vérité, auront toujours l'avantage de guider les expérimentateurs vers de nouvelles découvertes. C'est ainsi que les conclusions, auxquelles nous ont amenés les réflexions précédentes, ont inspiré à certains chimistes, l'opinion que bien des corps simples, remarquables, d'ailleurs, par l'analogie qui existe entre eux, ne sont autre chose, que des corps identiques dont les molécules groupées dans un autre ordre, nous feraient considérer ces corps comme absolument différents. Du reste, on trouve qu'en chimie organique, il est beaucoup de corps qui, sous l'action de la chaleur, changent ainsi de forme et de propriétés.

§ II. *De la chaleur comme agent de réaction.*

16. Après avoir rappelé les phénomènes physiques que la chaleur produit dans les corps, et cité les principaux résultats des observations, occupons-nous de la chaleur comme agent de réaction.

Notre intention n'est pas de passer ici en revue l'action de la chaleur dans les diverses réactions chimiques; mais de chercher à énoncer, autant qu'il nous sera possible, des considérations

générales tendant à caractériser le rôle de la chaleur dans les combinaisons.

17. Pour réduire le problème à sa simplicité la plus grande, nous commencerons par supposer que l'on mette en présence deux corps combinés ou non; l'on admet généralement qu'il existe entre les molécules placés dans ces conditions une force tendant à réunir les molécules différentes que l'on nomme affinité. D'un autre côté, les molécules similaires des deux corps sont attirées l'une vers l'autre par une force dont nous avons parlé, la Cohésion. Il est évident que, pour savoir ce qui doit se produire quand on soumet ces corps à l'action de la chaleur, il nous faudrait connaître, dans ces circonstances, l'intensité de la cohésion et de l'affinité : si celle-ci est plus grande dans les circonstances observées, la combinaison se produira; si le contraire a lieu, les corps resteront en présence, sans changer d'état, c'est-à-dire qu'ils ne se combineraient pas s'ils étaient mélangés, et que la décomposition tendrait à avoir lieu s'ils étaient primitivement combinés.

18. Nous avons vu dans le paragraphe précédent (11) que la cohésion variait avec la température suivant des lois qui nous sont inconnues, et qui sont, comme nous l'avons fait remarquer, variables dans leur intensité et leur proportion avec les divers corps. Ces observations doivent s'appliquer également à l'affinité; et quoique nous n'ayons que peu de moyens de démontrer directement que l'affinité varie avec la température, nous devons cependant admettre cette hypothèse comme la plus générale, la plus conforme aux faits et aux idées reçues; et de même que nous avons représenté les variations de la cohésion par les ordonnées d'une courbe dont les abscisses indiquaient les températures; de même nous pouvons figurer les variations d'affinité.

Il résulte de là que si l'ordonnée de la courbe qui représente les affinités est plus grande pour une température donnée que celle qui figure la cohésion, la combinaison aura lieu si les corps sont à l'état de mélange, et elle persistera si les corps sont combinés; si le contraire a lieu, la combinaison ne se fera pas, ou elle se détruira; s'il existe une température pour laquelle les deux

courbes se coupent, le sens de l'action changera pour des températures plus grandes ou plus petites.

19. Pour éclairer par un exemple ces considérations théoriques, supposons que l'on mette en présence du soufre et du mercure ; après la fusion du soufre, la cohésion des molécules des deux corps est encore plus grande que l'affinité des molécules dissemblables, et la combinaison ne s'effectue pas. Mais à une température plus grande, l'affinité varie de façon qu'elle devient prédominante sur la cohésion, et la combinaison se produit.

Un exemple inverse complétera ces raisonnements: dans l'oxyde d'argent, les molécules du métal tendent à se réunir, en vertu de leur cohésion, tandis que l'affinité de l'oxygène pour l'argent s'oppose à cette décomposition ; à la température ordinaire l'affinité prédomine, mais si on élève la température jusqu'à une certaine limite, la cohésion l'emporte et sa décomposition se produit.

Tous les problèmes de la chimie seraient, comme on le voit, facilement résolus, si on pouvait connaître les lois de variation des forces, cohésion et affinité, suivant la température ; malheureusement la solution de ce problème n'a pas même été tentée par les géomètres, attendu qu'il n'existe aucune donnée sur la manière dont varient, les forces que nous considérons.

20. Toutefois, l'expérience nous montre qu'entre deux corps, il peut y avoir plusieurs température, où l'affinité prédomine et où elle est inférieure : par exemple, l'oxygène et le mercure ne se combinent pas à la température ordinaire, vers 300° l'oxyde rouge se forme, au rouge la combinaison se détruit; d'où nous pouvons conclure que l'affinité, d'abord inférieure à la cohésion, devient en second lieu plus énergique, et en troisième lieu plus faible. L'argent avec l'oxygène présente une alternative de plus, si l'on en croit certaines expériences qui montrent, qu'à une température très élevée, l'argent absorbe l'oxygène. Nous trouvons enfin dans les *Annales de Physique* du mois de février 1847, un extrait d'un mémoire de M. Grove, qui annonce avoir décomposé l'eau par l'action seule d'une température extrêmement élevée, la chaleur suffisant dans ce cas pour

détruire l'affinité si énergique de l'oxygène et de l'hydrogène.

21. Il semblerait, au premier abord, résulter des considérations précédentes que deux corps, dont on a déterminé la combinaison par une élévation de température, devraient en se refroidissant se séparer, puisqu'ils reviennent à une température où la cohésion prédominait sur l'affinité; mais il ne faut pas oublier, que toutes les fois que les corps se combinent, ils prennent une densité différente de celle des corps à l'état de mélange; qu'il y a en général une condensation des éléments et un dégagement de chaleur latente, qui placent les molécules après leur combinaison dans des circonstances différentes de celles où elles se trouvaient quand elles étaient séparées. Il peut donc résulter de là une combinaison stable dans une grande étendue de température, à cause du nouvel état d'équilibre que les molécules présentent.

Ces considérations sont les seules que l'état actuel de la science nous permette de hasarder. La nature même de l'affinité et de la cohésion, les lois de variations de ces forces avec la distance des molécules et la température nous étant absolument inconnues, le raisonnement et le calcul ne peuvent être appliqués puisque les conditions nécessaires à la solution du problème ne peuvent être établies.

22. Quelque incomplètes que soient nos connaissances à ce sujet, nous allons, cependant, essayer de montrer comment la combinaison des corps peut être rendue plus ou moins facile par l'augmentation de température.

Quand les corps mis en présence sont à l'état solide, la cohésion est très-intense, les molécules des deux corps ne peuvent être amenées à une distance assez rapprochée pour que l'affinité puisse s'exercer efficacement; nous rendons compte ainsi de cette impossibilité de la combinaison, que la chimie a reconnue depuis son origine, et qu'elle a formulée par un adage bien connu. Mais lorsque la température s'élevant, les corps passent à l'état liquide, soit séparément, soit tous les deux à la fois, les molécules se placent alors dans les circonstances qui sont favorables à l'exercice de l'affinité.

Quand les deux corps en présence, ou seulement l'un d'eux sont à l'état de gaz, d'une part la cohésion n'existant pas, l'affinité semble devoir s'exercer constamment; d'un autre côté la distance des molécules est trop grande pour que l'affinité puisse s'exercer toujours facilement; l'on conçoit cependant que dans ce cas particulier, comme dans tous les cas possibles, l'augmentation de température puisse modifier les forces contraires, de manière à produire ou à détruire la combinaison dans les circonstances différentes qui peuvent se présenter. C'est ainsi que l'oxygène et l'hydrogène se combinent à une température élevée; tandis que l'hydrogène arsenié, par exemple, se décompose dans les mêmes circonstances.

23. Cependant, la chaleur n'agit pas seulement sur les affinités ou cohésion des corps, comme nous venons de l'indiquer; dans certaines circonstances, son action est celle d'un agent mécanique et pourrait être remplacée par tout autre moyen. Ainsi on sait, d'après les lois de Berthollet, que toutefois que l'on place un acide en présence d'un sel, il s'empare d'une portion de la base et détermine une décomposition incomplète, qui s'arrête lorsque les affinités des acides pour la base sont égales; alors elles se tiennent en équilibre, tandis que la décomposition est complète si l'acide mis en liberté devient incapable d'action en disparaissant; cette élimination peut se faire par la chaleur, et c'est à ce mode d'action qu'il faut rapporter la fabrication de l'acide azotique dans les arts.

24. Pour bien comprendre comment la chaleur agit sur les composés soumis à son influence, nous croyons qu'il est indispensable de donner quelques détails sur la manière dont on peut et dont on doit envisager la disposition des molécules dans les corps combinés. Considérons, pour plus de simplicité, la combinaison de deux corps simples, et supposons que pour une molécule d'un des corps il entre dans la molécule du corps composé plusieurs molécules de l'autre : on peut penser que ces molécules multiples sont groupées par rapport à la molécule unique de la même manière, ou bien qu'elles sont groupées d'une façon différente.

Dans la première manière de voir, ces molécules multiples devraient évidemment, sous l'influence de certains agents, se comporter d'une façon identique ; ainsi, l'une d'elles étant chassée, les autres devraient l'être aussi. Dans le second cas, ces molécules pourraient, sous l'influence de certaines causes, se comporter d'une façon différente ; les unes pourraient être éliminées, je suppose, les autres ne pas l'être, et rester combinées à la molécule unique, en même temps que d'autres molécules d'un corps différent qui se seraient substituées à celles éliminées.

Beaucoup d'expériences de la chimie tendent à confirmer cette seconde manière de voir émise d'abord par M. Thénard, lors de la découverte de l'eau oxygénée. Ainsi, pour nous, l'eau oxygénée, n'est pas une combinaison d'hydrogène et d'oxygène, mais une combinaison d'eau et d'oxygène. L'acide carbonique serait une combinaison d'oxyde de carbone et d'oxygène ; l'acide sulfurique, une combinaison d'acide sulfureux et d'oxygène ; l'acide azotique, une combinaison d'acide hypoazotique et d'oxygène.

Cette manière d'envisager la constitution des corps, dans laquelle certains composés se comportent comme des éléments, n'est pas une simple spéculation de l'esprit, mais la représentation exacte de presque tous les faits fournis par l'expérience. D'après cela, nous comprenons que, la chaleur agissant, comme nous l'avons indiqué, pour détruire l'affinité sur un pareil composé, l'eau oxygénée, par exemple, n'exercera pas d'abord son action pour désunir l'oxygène d'avec l'hydrogène, mais pour séparer l'oxygène de l'eau avec laquelle elle était combinée pour former le corps que nous considérons ; poussée plus loin, l'action de cet agent alors pourra s'exercer sur ce radical et tendre à le détruire. De même, pour l'acide azotique, la chaleur agira pour détruire l'affinité des corps constituants oxygène et hypoazotique, et en effet on obtient ces deux corps. Si une cause maintenait plus intimement l'union de l'oxygène et de l'acide hypoazotique, la présence d'une base par exemple, l'action de la chaleur s'exercerait de la même manière ; seulement la séparation aurait lieu à une température plus élevée.

L'élément ou les éléments qui se dégagent dans ces décompositions sont, dans un état particulier, nommé état naissant, favorable surtout pour former de nouveaux produits stables aux températures où l'on opère, et qu'on utilise ordinairement en chimie pour donner naissance à certains corps.

En donnant à la question que je traite toute la généralité dont elle est susceptible, je dois ajouter à ce chapitre les deux paragraphes suivants :

25. On a remarqué depuis quelques années une série de faits peu facilement explicables, et qui cependant ont quelque rapport avec la question que nous traitons ; nous voulons parler des effets produits par la mousse de platine, et en général par les corps poreux. Il résulte clairement de quelques expériences de M. Pouillet, que le platine, même à l'état métallique, jouit de la propriété de condenser à son contact la plupart des gaz; d'autre part, les expériences de M. Thénard, sur le charbon en particulier, nous permettent de considérer comme démontrée la propriété que possèdent tous les corps poreux, et surtout l'éponge de platine, de condenser dans leurs pores les gaz au milieu desquels ils sont placés. Cette condensation produit deux effets, le premier l'augmentation de température des gaz condensés, le second le rapprochement de leurs molécules. Si donc deux gaz susceptibles de se combiner sont soumis à l'influence de ces corps poreux, ils éprouveront à la fois deux actions dont chacune tend à faciliter leur combinaison; et s'il ne nous est pas permis d'affirmer que la chaleur dégagée, seule, détermine cet effet, du moins l'on ne peut nier qu'elle n'y contribue pour une large part, et pour en être convaincu, il suffit de se rappeler ce qui se passe dans le briquet à air, quand la condensation d'un mélange d'oxygène et d'hydrogène dans l'instrument est lentement opérée, c'est-à-dire, quand on laisse à la chaleur dégagée le temps de se propager, la combinaison ne se produit pas; nous pouvons donc être persuadés que les corps poreux qui pour leur effet définitif agissent comme le briquet à air, laissent à la chaleur un rôle aussi étendu. Nous

n'ignorons pas du reste que beaucoup de chimistes persistent à attribuer cette action des corps poreux à une force particulière, qu'il ne suffit pas de nommer pour faire croire à son existence; mais nous pensons que ces explications doivent être employées le moins possible.

26. Il est nécessaire non-seulement de considérer la chaleur comme cause de réaction chimique, mais il paraît important de montrer que réciproquement les actions chimiques développées modifient les états thermométriques des corps, c'est-à-dire que les combinaisons dégagent ou absorbent de la chaleur. Nous ne pouvons nous empêcher de dire que ce fait, qui a attiré de tout temps l'attention des savants, est de nature à jeter une vive lumière sur les questions de statique chimique.

Laplace et Lavoisier, dans leur grand travail sur les chaleurs spécifiques; Dulong, dans un mémoire qui n'a malheureusement pas été achevé, M. Despretz, dans une série nombreuse d'expériences, se sont occupés successivement de mesurer la température dégagée par des corps simples et par les principaux composés organiques de la chimie au moment de leur combustion. Sans entrer dans le détail des expériences et dans l'examen des résultats obtenus, nous dirons que les nombres qui expriment les chaleurs dégagées sont représentés par plusieurs milliers de calories, et nous remarquerons, d'après Dulong, que la combustion des corps composés donne généralement moins de chaleur que celle des corps simples qui entrent dans leur composition, n'en devrait produire.

Dans ces derniers temps, MM. Favre et Silbermann ont poursuivi et développé ces travaux, et nous trouvons dans les *Annales de physique et de chimie*, des mémoires de MM. Hesse, Andrews, Graham, où ces physiciens ont examiné la chaleur dégagée par certaines combinaisons par voie humide: ainsi dans l'hydratation de l'acide sulfurique; et enfin M. Andrews a énoncé les lois suivantes: 1° un équivalent des divers acides, combiné à un équivalent des diverses bases, produit à peu près la même quantité de chaleur; 2° un équivalent des diverses bases, combiné avec un équivalent

d'un même acide, développe des quantités de chaleur différentes, 3° quand un sel neutre se convertit en sel acide, on n'observe aucun changement de température; s'il se change en sel basique, la combinaison est accompagnée d'un dégagement de chaleur.

27. Il ne faut pas oublier que c'est à ces dégagements de chaleur, produits par les actions chimiques, que nous devons tous les moyens calorifiques dont nous pouvons disposer; montrons par des exemples que cette chaleur, dégagée ou absorbée dans une combinaison donnée, peut quelquefois ou la continuer ou l'arrêter. Toutes les fois que l'on plonge dans de l'oxygène une spirale de fer échauffée à son extrémité, elle commence à brûler au milieu du gaz, et cette combustion élève la température de l'oxyde qui se forme à un degré suffisant pour le fondre; il se rassemble alors sous forme d'une gouttelette qui, tombant bientôt au fond du vase, laisse libre l'extrémité de la spirale, qui, suffisamment échauffée, continue à se brûler tant qu'il reste de l'oxygène dans le vase. Ainsi la combustion développe dans l'origine une haute température, et par ce moyen produit ces deux circonstances qui seules peuvent permettre à l'action chimique de se continuer, savoir: la fusion de l'oxyde et l'échauffement du fer qui reste à brûler. Pour tous les métaux qui, placés dans les mêmes circonstances, produisent un oxyde infusible, l'action s'arrête, parce que le métal est recouvert au bout d'un certain temps par ce corps, et quand la combustion se fait lentement, la chaleur dégagée se dissémine et la combustion s'arrête.

Ainsi la chaleur étrangère commence la combustion, et la température résultant de cette action sert à la continuer. Ces exemples peuvent être indéfiniment multipliés; le bois que nous plaçons dans nos foyers est d'abord échauffé par une cause étrangère, sa combustion commence sous cette influence, elle se continue sous l'action de la chaleur que l'action chimique développe.

Quand la flamme d'une bougie est une fois produite, elle fond à distance la cire placée au-dessous; celle-ci, devenue liquide;

s'élève par la capillarité à travers la mèche, elle se décompose sous l'influence de la chaleur de la flamme, passe à l'état de gaz qui brûlent au contact de l'air, par leur combustion, ils dégagent la chaleur nécessaire pour continuer indéfiniment l'action.

Nous pourrions répéter ces raisonnements pour les cas où le soufre se brûle dans l'air, le mercure, le cuivre dans le chlore, le fer dans la vapeur de soufre. Nous préférons terminer par un dernier exemple qui diffère sensiblement des précédents.

Toutes les fois qu'on a placé dans une enceinte un mélange d'oxygène et d'hydrogène, il suffit d'une étincelle produite en un point de leur masse pour enflammer le mélange tout entier et produire une détonation. Cette action qui nous paraît instantanée est cependant successive, car les premières molécules qui s'enflamment échauffent, par la chaleur qu'elles dégagent, celles qui sont au contact, celles-ci les suivantes, et la température s'élève ainsi de proche en proche, de manière à continuer, dans toute la masse, la combustion commencée en un point; et s'il était possible de conserver des doutes sur l'exactitude de cette explication, il suffirait de rappeler que le seul moyen d'empêcher la propagation de l'explosion, c'est d'empêcher la propagation de la chaleur par des toiles métalliques qui refroidissent les gaz.

28. D'un autre côté, les actions chimiques, quand elles sont accompagnées de fusion de corps solides, manifestent un abaissement de température. Il est bon de remarquer que cette circonstance inverse de la précédente amène quelquefois un résultat inverse. Si l'on mêle de la glace et du sel marin, les deux corps, en se combinant, donnent un liquide, et la température s'abaisse jusqu'à — 20° environ; mais à cette température les trois corps en présence deviennent solides, et l'action s'arrête par ce seul fait de l'abaissement de température.

C'est à un phénomène analogue à ceux que nous avons cité tout à l'heure qu'est due, du moins en partie, la température élevée du corps des animaux; les combustions de carbone et d'hydrogène s'effectuent en dégageant de la chaleur propre à maintenir cette constance de température.

29. Nous avons précédemment essayé de faire comprendre le rôle de la chaleur dans les actions chimiques par les variations que cet agent fait subir aux forces moléculaires cohésion et affinité; cette manière de considérer l'action de la chaleur n'est pas la seule qui ait été proposée. Des physiciens, ayant remarqué, que soumis à l'action d'un courant électrique, un composé chimique, rendu conducteur, éprouvait une décomposition, un des éléments, se rendant au pôle positif, l'autre au pôle négatif, ont admis que dans un composé binaire, par exemple, les deux éléments possédaient des propriétés électriques contraires et inverses de celles des pôles où ils se portent. Mais comme d'un autre côté, la chaleur peut, ainsi qu'il est bien constaté, pour la tourmaline, développer des propriétés électriques, ces savants ont pensé que la chaleur agissait pour changer les propriétés électriques des corps, en présence, les rendant semblables ou dissemblables, et tendant alors à produire les décompositions ou les combinaisons.

§ III. *Étude particulière des réactions produites par la chaleur.*

30. Pour compléter l'examen de la question qui nous était posée, il nous reste à nous occuper des réactions produites par la chaleur.

Nous diviserons cette étude en quatre parties :

1° Action de la chaleur sur les corps simples, sous le point de vue des réactions qu'ils peuvent produire produire les uns sur les autres;

2° Action de la chaleur sur les composés binaires;

3° Action de la chaleur sur les sels;

4° Action de la chaleur sur les composés organiques.

1° *Action de la chaleur sur les corps simples, sous le point de vue des réactions qu'ils peuvent produire les uns sur les autres.* — Parmi

toutes les actions qui se produisent dans ces circonstances, les unes appellent plus particulièrement notre attention : ce sont celles de l'oxygène. Aussi nous bornerons-nous seulement à les considérer.

31. Un corps peut former avec l'oxygène plusieurs combinaisons ; mais il en est une plus importante sous le rapport du calorique, c'est celle qui s'effectue directement sous l'influence de cet agent, et qui résiste à son action destructible. La connaissance d'un pareil composé stable, nous permettra de prévoir ce qui peut arriver, quand on soumet un composé oxygéné d'un corps à la chaleur.

32. La famille des corps halogènes, chlore, brome, iode, présente le caractère commun suivant, de ne pouvoir se combiner directement sous l'action de la chaleur à l'oxygène, à moins que l'un ou l'autre des corps ne soit à l'état naissant.

Les corps de la famille qui comprend le soufre, le sélénium, le tellure, se combinent sous l'influence de la chaleur, à l'oxygène en formant un acide stable, celui que les chimistes terminent en *eux*.

La famille moins naturelle de l'azote, du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine, nous présente de grandes anomalies, par rapport à l'oxygène en présence de la chaleur. L'azote ne s'y combine pas directement, le phosphore donne la combinaison la plus riche en oxygène, l'arsenic et l'antimoine la combinaison acide la moins oxygénée.

Enfin, dans la dernière famille formée de carbone, bore, silicium, on remarque une grande aptitude pour s'unir à l'oxygène à une température élevée, et pour former les composés qui contiennent le plus de ce corps.

33. Les métaux se combinent à l'oxygène, à des températures différentes, les uns à la température ordinaire, d'autres à 100°, d'autres à une température plus élevée; enfin certains ne s'y combinent jamais directement sous l'influence de cet agent seul. C'est sur cette diversité d'actions qu'on a établi leur classification.

2° *Action de la chaleur sur les composés binaires.* — 34. On peut poser quelques lois d'une généralité assez complète. Ainsi on trouve peu d'exceptions à la règle suivante :

Tout composé binaire, qui prend naissance indirectement, est toujours destructible par la chaleur.

Aussi les composés oxygénés des corps halogènes sont tous destructibles par la chaleur. Cependant, la présence d'un autre corps avec lequel le corps binaire est uni, peut lui donner une stabilité quelquefois très-grande; ainsi, les acides en acquièrent en présence de la potasse, la soude...., les bases au contraire en prennent dans leur combinaison avec l'acide phosphorique, l'acide borique.

Un composé binaire tend, sous l'action de la chaleur, à donner un autre composé des mêmes éléments, stable à la température où l'on opère.

Cette règle peut présenter des cas différents que nous allons examiner. Souvent il n'existe pas de composé des mêmes éléments, plus stable que le corps proposé, alors la décomposition est complète.

Ordinairement il existe un composé des mêmes éléments plus stable, alors il se forme, pouvant se décomposer à une température plus élevée. S'il s'agit, par exemple, d'un composé oxygéné, le plus souvent le nouveau corps formé contient moins d'oxygène. L'acide azotique donne à la chaleur, comme nous l'avons déjà dit, de l'oxygène et de l'acide hypoazotique. Le bioxyde de manganèse donne de l'oxygène et du protoxyde de manganèse; mais ce protoxyde, en se combinant avec le bioxyde non décomposé, lui donne une grande stabilité, de sorte qu'en définitive, il reste seulement un oxyde intermédiaire.

S'il existe un composé oxygéné stable, plus riche en oxygène que celui sur lequel on opère, souvent il se forme aux dépens de l'oxygène d'une partie de ce corps. C'est ce qui arrive pour l'acide chlorique dans le chlorate de potasse.

35. L'action que les corps peuvent exercer aux diverses températures sur les composés binaires est variable. On peut prévoir,

dans certains cas, d'après ce que nous venons d'indiquer, pour l'action de la chaleur sur les corps, et pour celles des divers éléments entre eux, ce qui doit se passer. Ainsi, sachant que l'oxyde d'argent est décomposable par la chaleur, et que par cette même cause le charbon se combine à l'oxygène, on peut affirmer que le carbone décomposera l'oxyde d'argent. L'oxyde de zinc n'est pas décomposable par la chaleur, l'affinité du charbon pour l'oxygène à une température élevée, opérera cette réduction.

Les phénomènes que les corps peuvent présenter, sous l'influence de la chaleur, sont différents et ont servi, pour les métaux, à établir leur classification.

3° *Action de la chaleur sur les sels.* — 36. Soumis à l'action du calorique, les sels peuvent, avant de se décomposer, éprouver des phénomènes physiques. Ordinairement ces corps sont sous forme de cristaux, ils retiennent alors de l'eau nécessaire à leur constitution cristalline; la chaleur appliquée aux sels agit d'abord sur cette eau, qu'elle peut chasser simplement, ou bien en leur faisant éprouver le phénomène de la décrépitation, ou bien en produisant leur fusion aqueuse, avant la fusion ignée, s'ils sont capables de se fondre. Du reste, les sels anhydres sont plus fusibles que les autres.

37. Quant aux produits qu'ils peuvent donner par leur décomposition, ils varient par les causes suivantes : ou bien parce que le sel se décompose dans ses éléments (les carbonates), ou bien parce que l'oxyde est décomposable par la chaleur (sels d'argent), ou bien parce que l'acide peut se suroxyder (sels de fer), ou bien parce que l'oxyde et l'acide peuvent se décomposer (sels de mercure, azotates). Il sera facile de prévoir les divers phénomènes qui se produiront en réfléchissant à ce que nous avons dit en parlant de l'action de la chaleur sur les corps simples et sur les composés binaires.

4° *Action de la chaleur sur les composés organiques.* — 38. Si on chauffe à l'abri du contact de l'air, dans une cornue, par exemple,

une substance organique, et qu'employant la méthode suivie jadis, on soumette ce corps à une forte température, outre le dégagement de certains gaz d'eau, on obtient, n'importe la nature du corps, des matières empyreumatiques et un résidu charbonneux. Cette analogie dans les divers produits, pour toutes ces substances, résulte même de la composition des matières organiques, qui, formées presque toutes d'un petit nombre d'éléments, oxygène, hydrogène, carbone, azote, combinés dans une certaine proportion, doivent, étant soumises à l'action de la chaleur, brûler une partie de leurs éléments combustibles à l'aide de leur oxygène; cette combustion est, du reste, graduée, et de son action successive, s'exerçant sur une ou plusieurs molécules combustibles de la matière primitive, résultent ces produits pyrogénés dont nous avons parlé, qui, à leur tour, pouvaient être détruits à une plus haute température, perdre à l'état d'eau et d'acide carbonique l'oxygène qu'ils renferment, pendant que le carbone et l'hydrogène qui restent se dégageraient à l'état de carbures volatils en laissant une plus ou moins grande quantité de résidu charbonneux. Ces carbures d'hydrogène pourraient aussi être décomposés, l'action de la température étant suffisamment élevée. De sorte qu'à une température très-élevée, on obtient comme produit final de la décomposition d'une matière organique, de l'eau, de l'acide carbonique, du charbon, de l'hydrogène, et du cyanhydrate d'ammoniaque dans le cas d'une substance azotée. Mais jamais cette régularité dans la décomposition ne peut se présenter, car, en vertu de la mauvaise conductibilité pour la chaleur qu'offrent les matières organiques, leur masse doit être inégalement échauffée, certaines parties sont arrivées au dernier terme de leur décomposition, tandis que d'autres ne font qu'en éprouver les commencements.

39. Mais, si au lieu d'employer une haute température, on emploie une chaleur modérée, on peut obtenir, pour certaines classes de matières organiques, les acides fixes, par exemple, des corps pyrogénés, nouveaux acides différant des premiers par les éléments d'une certaine quantité d'eau et d'acide carbonique. Ces nouveaux produits, qui apparaissent successivement, ont

reçu de M. Pelouze, auquel nous sommes redevables de leur histoire et de la théorie de leur formation, le nom d'acides pyrogénés. Ainsi l'acide gallique, chauffé à 220°, donne l'acide pyrogallique, solide blanc volatil, différant de l'acide employé par un équivalent d'eau. Cet acide pyrogallique lui-même, chauffé à 240°, perdant les éléments d'un équivalent d'acide carbonique, se change en acide métagallique.

40. La présence de la chaux permet de régulariser la décomposition de certaines substances par la chaleur; le sucre chauffé avec cette base donne naissance à un corps nommé métacétone, différant de l'acétone par un demi-équivalent d'eau. Cet acétone lui-même prend surtout naissance dans la distillation de certains acétates, il diffère de l'acide acétique par les éléments d'un équivalent d'acide carbonique.

41. Les matières grasses soumises à l'action de la chaleur éprouvent généralement le même genre d'altération que par la saponification, c'est-à-dire que leurs acides sont mis en liberté, et, bien que non volatils, entraînés par les autres corps ils se retrouvent en grande partie sans altération dans les produits de la distillation.

42. Sans donner plus de détails à ces réactions produites par la chaleur sur les matières organiques, nous terminerons ce paragraphe en examinant l'action de la chaleur dans le phénomène de la putréfaction, où se passent des réactions chimiques, qui varient avec l'intensité de la chaleur. C'est surtout de 15° à 20° que la chaleur exerce avec le plus d'avantage son action; si la température devient plus élevée et capable de produire l'évaporation des liquides, qui agissent comme cause indispensable dans ce phénomène, alors elle peut empêcher l'effet; son action, du reste, ne se borne pas, dans cette circonstance, à soustraire l'humidité, mais encore si la température est supérieure à 60°, à produire la coagulation de l'albumine. Aussi, dans les pays chauds, la putréfaction des cadavres s'arrête, et peuvent-ils être conservés; les momies que l'on trouve chez certains peuples nous en donnent la preuve.

Si la température est seulement de quelques degrés au-dessus de zéro, les liquides ayant une plus grande viscosité, les chairs une plus grande cohésion, l'action de l'oxygène de l'air est suffisamment arrêtée pour que le phénomène cesse de se produire. Les cadavres peuvent alors se conserver, même très-longtemps, si la température a été assez basse pour congeler l'eau, comme on l'a remarqué pour ces énormes animaux antédiluviens que l'on a trouvés dans toute leur intégrité, au milieu des glaces de la Sibérie.

43. Ce dernier paragraphe aurait sans doute demandé plus de développements, mais nous avons cru devoir nous borner à énoncer les principaux faits relatifs aux réactions produites par la chaleur, faits qui nous suffisent pour prévoir ce qui doit en général arriver, et pour montrer que l'étude de la chaleur comme agent chimique, comprend un très-grand nombre, si ce n'est tous les faits de la chimie proprement dite, et de la chimie appliquée.

PARIS. — IMPRIMERIE DE FAIN ET THUNOT,
rue Racine, 28, près de l'Odéon.